

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009690038

WPI Acc No: 1993-383592/\*199348\*

XRAM Acc No: C93-170669

**Carbon fibre mfr. by vapour deposition - in which hydrocarbon is thermally cracked in presence of selenium (cpd.)**

Patent Assignee: SHARP KK (SHAF )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 5287616	A	19931102	JP 9289124	A	19920409	199348 B
JP 2721075	B2	19980304	JP 9289124	A	19920409	199814

Priority Applications (No Type Date): JP 9289124 A 19920409

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 5287616	A		5	D01F-009/127	
JP 2721075	B2		5	D01F-009/127	Previous Publ. patent JP 5287616

Abstract (Basic): JP 5287616 A

C fibre (CF) is mfd. by vapour deposition in which hydrocarbon is thermally cracked in the presence of selenium (cpd.).

The pref. Se cpd. is hydrogen selenide, carbon diselenide, dimethyl selenide, diethyl selenide, dipropyl selenide, diphenyl selenide or selenophene. The cracking temp. is pref. 700-1200 deg.C. The carrier gas is e.g. He, Ar, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, etc.

USE/ADVANTAGE - CF is generated on the surface of a plate of heat-resistant material such as quartz, alumina, Si, Cu, Ni, etc. simply by heating a mixt. of hydrocarbon vapour, a Se cpd. gas and a carrier gas, while in the prior art a plate of alumina or graphite.

Dwg.0/3

Title Terms: CARBON; FIBRE; MANUFACTURE; VAPOUR; DEPOSIT; HYDROCARBON; THERMAL; CRACK; PRESENCE; SELENIUM; COMPOUND

Derwent Class: E36; F01; L02

International Patent Class (Main): D01F-009/127

International Patent Class (Additional): B01J-027/057; C01B-031/02

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): E31-N01; F01-D09A; L02-H04A

Chemical Fragment Codes (M3):

\*01\* C106 C810 M411 M720 M903 M904 M910 N515 Q323 Q453 R042 R05086-P

Derwent Registry Numbers: 1669-P

Specific Compound Numbers: R05086-P

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-287616

(43) 公開日 平成5年(1993)11月2日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	片内整理番号	F 1	技術表示箇所
D 0 1 F 9/127		7199-3B		
B 0 1 J 27/057		M 7038-4G		
C 0 1 B 31/02	1 0 1 A			

審査請求 未請求 請求項の数2 (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平4-89124	(71) 出願人	000005049 シャープ株式会社 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
(22) 出願日	平成4年(1992)4月9日	(72) 発明者	好本 芳和 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内
		(72) 発明者	中彌 浩明 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 野河 信太郎

(54) 【発明の名称】 気相成長炭素繊維の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 気相炭素繊維の製造方法。

【構成】 炭化水素の熱分解により気相成長炭素繊維を製造する方法において、セレンまたはセレン化合物の共存下で炭化水素を熱分解することを特徴とする気相成長による炭素繊維の製造方法。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】炭化水素の熱分解により気相成長炭素繊維を製造する方法において、セレンまたはセレン化合物の共存下で炭化水素を熱分解することを特徴とする気相成長による炭素繊維の製造方法。

【請求項2】セレン化合物がセレン化水素、二セレン化炭素、セレン化ジメチル、セレン化ジエチル、セレン化ジプロピル、セレン化ジフェニルまたはセレンフェンである請求項1項に記載された製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、気相成長による炭素繊維の製造方法に関する。さらに詳しくは、炭化水素化合物ガス、セレン化合物ガスとキャリアガスからなる混合ガスを700～1200℃の範囲で加熱することを特徴とする炭素繊維の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】気相成長炭素繊維は、高強度、高弾性、高導電性、高耐食性、高生体適合性などの優れた特性を有する。特に機械的特性を例にとれば、既に商品化されているPAN系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、レーヨン系炭素繊維を凌駕するものであり理想的素材といえる。

【0003】従来、気相成長炭素繊維の製造には、表面にニッケルなどの超微粒子触媒が散布されたアルミナなどの磁器や黒鉛などを基板として用い、水素キャリアガスの還元性雰囲気中で、ベンゼン等の炭化水素ガスを1000～1300℃の温度で熱分解させ、前記基板上に炭素繊維を成長させる方法が知られている。この方法では、まず第1に、基板上に上記炭素成長核である超微粒子触媒を形成する必要がある。このためには、基板に、鉄、ニッケルまたはそれら合金の100Å程度の超微粒子を懸濁させたアルコール懸濁液をスプレーするかまたは塗布して乾燥する方法がもちいられている。また、前記懸濁液にかえて硝酸鉄水溶液を基板に塗布して乾燥させる方法も知られているが、いずれも、再現性、量産性に乏しい。

【0004】従って、従来の方法では、超微粒子の基板への分散という複雑な基板の前処理を要し、再現性、量産性に劣るため生産性が悪いなどの問題点を有する。このため、コスト面において、既に商品化されているPAN系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、レーヨン系炭素繊維に対抗することは特殊な用途を除いて不可能と言える。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、従来の鉄などの超微粒子の基板への分散プロセスを除去した、即ち、触媒性の超微粒子遷移金属が共存しないでも炭素繊維の生成が可能な、生産性を高めることのできる気相成長炭素繊維の製造方法を提供することである。

## 【0006】

2

【課題を解決するための手段】かくして、この発明によれば、炭化水素の熱分解により気相成長炭素繊維を製造する方法において、セレンまたはセレン化合物の共存下で炭化水素を熱分解することを特徴とする気相成長による炭素繊維の製造方法を提供する。この方法を石英、サファイア、アルミナ、SiC、Si、黒鉛、炭素質材料等の無機物、または銅、白金等の金属性の各種耐熱性基板に適用し、各種炭化水素ガスを炭素源として用い、熱分解反応後の基板表面を走査電子顕微鏡で観察すると、

10

基板表面上に炭素繊維が密生していることが見いだされた。かくして、従来の方法では超微粒子状の鉄族元素の存在なくしては上記耐熱性基板表面には炭素繊維を密生させることはできなかったのが、セレンおよびセレン化合物の共存下で炭化水素を熱分解する方法により触媒作用のない各種耐熱性基板上にも炭素繊維を密生させることが可能になった。

20

【0007】本発明の製造条件において使用する炭素源としての炭化水素の種類に制限なく、原料ガスとしては、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、脂環族炭化水素等のいずれであってもよく、これらは置換基（ハロゲン原子、水酸基、スルホン基、ニトロ基、ニトロソ基、アミノ基、カルボキシル基等）を一部に有してもよい。これらの具体例としてはメタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ナフタレン、アントラセン、ピレン、ベンゼン、トルエン、ピリジン、アリルベンゼン、ヘキサメチルベンゼン、アニリン、フェノール、エチレン、プロピレン、1、2-ジブromoエチレン、2-ブテン、アセチレン、ビフェニル、ジフェニルアセチレン、スチレン、アクリロニトリル、ピロール、チオフェンおよびその置換誘導体等が挙げられる。一般に、ハロゲンは炭素繊維の成長にたいし抑制効果があるのでハロゲンを含まない炭化水素の使用が好ましい。

30

【0008】この発明におけるセレンおよびセレン化合物はセレン、セレン化水素、二セレン化炭素、セレン化ジメチル、セレン化ジエチル、セレン化ジプロピル、セレン化ジフェニル、セレンフェン、ジフェニル・ジセリナイド $((C_6H_5)_2Se_2)$ 、フェニル・セリニル・クロライド $((C_6H_5)SeCl)$ 、メチル・ベンズ・セリナゾール $(C_6H_5NSe)$ 、セレンフェノール $(C_6H_5SeH)$ 、セレンウレア $(SeC(NH_2)_2)$ 等を挙げるこてができる。

40

【0009】本発明の不活性キャリアガスはヘリウム、アルゴン、窒素、水素などが挙げられる。上記炭化水素化合物またはセレン化合物が固体の場合、それを加熱蒸発または昇華によってガス化し、キャリアガスとともに反応管に移送されることで、共存状態になる。またそれらが液体の場合は、上記キャリアガスでバブリングすることで、キャリアガスとともに反応管に移送されることで、共存状態になる。

50

【0010】本発明の耐熱性基板はその種類を特に限定

すべき条件はないが、例えば石英、サファイア、アルミナ、SiC、Si、黒鉛、炭素質材料等の無機物、または銅、白金、ニッケル等の金属が用いられる。基板に、鉄などの金属微粒子を担持添加する必要は勿論ないが、これらの微粒子を担持添加し、同時に原料炭化水素ガス中にセレンまたはセレン化合物を混合添加することが有効になる場合もある。また、これら微粒子の添加物は微粉状あるいは金属カルボニルや有機金属化合物の蒸気を原料炭化水素ガス中に混合添加してもよいことは勿論である。

【0011】ここで熱分解する分解温度、炭化水素化合物ガスの供給量、セレン化合物ガスの供給量は出発原料とする炭化水素化合物およびセレン化合物の種類により異なるが、0.1~30モル%、好ましくは2~20モル%のセレン化合物ガスを混合した分子量150以下の炭化水素化合物を用いた場合、下記条件

- ・供給速度 0.05~15モル/時間
- ・分子数密度  $2 \times 10^{21} \sim 2.6 \times 10^{22}$  分子/1
- ・流速 0.5~70cm/分
- ・熱分解温度 450~1300℃好ましくは700~1200℃

で炭化水素ガスの熱分解を行うことにより、本発明に供する炭素繊維を形成することができる。

【0012】上記条件で、耐熱性基板の表面上に、直径が0.1~100μmで、長さが100μm~数cmの炭素繊維が成長可能である。本発明の炭素繊維の断面は、繊維軸に平行な同心円状の炭素層面よりなり、X線、電子線回折の解析結果よりその層間隔は3.46~3.36Åである。

#### 【0013】

【作用】本発明におけるセレンガスの炭素繊維化の触媒作用に関する機構はまだ解明されていない。しかしながら、本発明において、炭素供給源としての炭化水素化合物のガスとセレン化合物の混合ガスを熱分解することにより、炭素繊維が生成されたという事実から判断し、触媒として機能できるセレン元素若しくはセレン元素の微粒子が生成し、加熱帯域を流動しながら触媒雰囲気を形成し、その効果により炭素繊維を生成・成長させる作用をしているものと考えられる。

【0014】従って、本発明によれば、従来のように反応が基板表面だけでなく、均一に加熱帯全域にわたっているため、各繊維は同一条件で生成され、生成炭素繊維はアスペクト比の均一なものが得られる。

#### 【0015】

【実施例】次に、この発明に係わる気相成長炭素繊維の製造方法の1実施例につき図面を参照しながら以下詳細に説明する。まず、本発明における気相成長炭素繊維を製造するために使用した装置の概略図を図1に示す。図1においては、1は、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水

素、脂環族炭化水素等が収容された黒鉛原料容器、2はセレン化合物ガスの原料が収容されたセレンガスの供給源となるセレン原料容器、3は反応管で、7は原料ガスを反応管3へ移送する原料移送管である。移送管7の途中で黒鉛原料容器からのガスとセレン原料容器からのガスが混合されて反応管3へ供給される。4は加熱炉であり、反応管3を加熱し、反応管3に導入された炭化水素とセレン化合物の混合ガスを熱分解する。この際、熱分解されたセレン化合物は触媒性セレンガス雰囲気を形成する。反応管3には、堆積生成用基板5が載置された基板保持台6が配置されているので、炭化水素の熱分解ガスは、セレンガス雰囲気中この基板上で炭素繊維として堆積する。反応管3へ導入された蒸気の残余分は排気管8を介して外部へ排出される。

#### 【0016】実施例1

黒鉛原料の炭化水素化合物としてベンゼンを、セレン原料としてセレンを用い、炭素繊維を製造する工程を、図1の概略図を、さらに詳しく示した図2を用いて説明する。黒鉛原料として真空蒸留による精製操作を行ったベンゼンが収容されたバブル容器11の内部にアルゴンガス制御系19からアルゴンガスを供給し、ベンゼンをバブルさせ、移送管17を介して石英反応管13へベンゼン分子を供給する。この際、バブル容器11内の液体ベンゼンの温度を一定に保ち、アルゴンガスの流量を第1バルブ20で調整して、ベンゼン分子の石英反応管13内への供給量を制御した。移送管17の途中でセレンの収容された容器12よりセレンガスが混合されて反応管13へベンゼン分子とセレン原子の混合ガスが供給される。この際、容器12および移送管17はヒータリングテープで被覆され、これを一定温度に加熱することにより容器12内部のセレンを蒸発させ、第2バルブ21を調節することにより一定速度でセレン蒸気を反応管13へ移送する。一方、希釈ライン22よりアルゴンガスを流し、石英反応管13へ給送されるアルゴンガス中へベンゼン分子とセレン原子の数密度および流速を最適化する。反応管13は加熱炉14内へ挿入されて、反応温度に加熱される。反応管13には炭素繊維を成長させる堆積生成用基板15を載置した保持台16が配置されている。反応管13内へ導入されたベンゼン分子は加熱炉14で熱分解されて基板上で炭素堆積物が成長形成される。この時、ベンゼン分子と混合して導入されたセレン原子は、炭素の成長過程で触媒性の雰囲気を形成する結果、得られる炭素堆積物は、繊維状の炭素繊維となる。反応管13へ導入された蒸気の残余分は排気管18を介して外部へ排出される。

【0017】上記工程において、堆積生成用基板15にはサファイアを用い、また加熱炉14の温度を1000℃、セレンの蒸発温度を400℃、ベンゼンとセレンの供給速度をそれぞれ0.50mol/hr、0.05mol/hrとして、平均直径25μmで平均5000μ

m、アスペクト比約200の均一な炭素繊維が約5g/hrの速度で得られた。

【0018】なお、本工程においては、アルゴンガスに代えて他の不活性ガス、例えば、窒素、ヘリウム等を使用できる。また、セレンを輸送するのにHClガスをもちいることも可能である。

#### 【0019】実施例2

上記実施例1の製造方法でセレン原料として用いたセレンに代えて、セレン化合物ガスをベンゼンガスと混合して反応管に導入し、セレン化合物の熱分解により得られるセレンガス雰囲気中で、炭素堆積物を形成する方法でも同様に炭素繊維が得られた。以下、セレン化合物として室温で液体のジエチルセレン ( $\text{Se}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ) をもちい、図1の概略図をさらに詳しく示した図3の製造工程に従って説明する。即ち、真空蒸留による精製操作を行ったベンゼンが収納された第1バブル容器31と、同じく精製操作を行ったジエチルセレンが収納された第2バブル容器32のそれぞれの内部に、アルゴンガス制御系39からアルゴンガスを供給し、ベンゼンおよびジエチルセレンをバブルさせ、移送管37を介して石英反応管33へベンゼン分子およびジエチルセレンの混合ガスを給送する。この際、第1バブル容器31内の液体ベンゼンおよび第2バブル容器32内の液体ジエチルセレンの温度を一定に保ち、アルゴンガスの流量を第1バルブ40と第2バルブ41で調節して、ベンゼン分子およびジエチルセレン分子の石英反応管33内への供給量を独立に制御する。一方、希釈ライン42よりアルゴンガスを流し、石英反応管33へ給送されるアルゴンガス中のベンゼンとジエチルセレンの分子数密度および流速を最適化する。

【0020】上記工程において、堆積生成用基板35にはニッケル基材を用い、また加熱炉14の温度を1100℃、ベンゼンとジエチルセレンの供給速度をそれぞれ0.30mol/hr、0.015mol/hrとして、平均直径15μm、アスペクト比約130の均一な炭素繊維が約2g/hrの速度でえられた。なお、本工程でセレン化合物として用いたジエチルセレン ( $\text{Se}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ) に代えて、同じく室温で液体または気体のセレン化水素、二セレン化水素、セレン化ジメチル、セレン化ジエチル、セレン化ジプロピル、セレン化ジフェニル、セレン化ジフェニル等を用いても同様の結果が得られた。

#### 【0021】実施例3

実施例1において、ベンゼンの代わりにプロパンを用い、CVD条件として、プロパンの供給速度を2.2mol/hrに、セレンの供給速度を0.15mol/hrに、熱分解温度を1200℃とした以外、実施例1と同様ににして、平均直径10μmで平均長1000μm、アスペクト比約100の均一な炭素繊維が約10g/hrの速度で得られた。

#### 【0022】実施例4

実施例2において、ベンゼンの代わりにプロパンを用い、CVD条件として、プロパンの供給速度を1.2mol/hrに、ジエチルセレンの供給速度を0.05mol/hrに、熱分解温度を900℃とした以外、実施例2と同様ににして、平均直径35μmで平均長5600μm、アスペクト比約160の均一な炭素繊維が約3g/hrの速度で得られた。

【0023】なお、本工程でセレン化合物として用いたジエチルセレン ( $\text{Se}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ) に代えて、同じく室温で液体または気体のセレン化水素、二セレン化水素、セレン化ジメチル、セレン化ジエチル、セレン化ジプロピル、セレン化ジフェニル、セレン化ジフェニル等を用いても同様の結果が得られた。

#### 【0024】

【発明の効果】セレンまたはセレン化合物を使用し、セレンガスの触媒性雰囲気中で炭化水素化合物のガスを熱分解することにより炭素繊維を製造するという新しい手法により、従来の触媒金属の基板への分散と還元という複雑なプロセスを省略することを可能とした。

【0025】これによって気相中で、炭素繊維を生産性よく連続的に生成させることが可能となった。また、本発明によれば、従来のように反応が基板表面だけでなく、均一に加熱帯全域にわたっているため、各繊維は同一条件で生成され、生成炭素繊維はアスペクト比の均一なものが得られる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の炭素繊維の製造方法の一実施例を示す概略図である。

【図2】本発明の炭素繊維の製造装置の一実施例を示す概略図である。

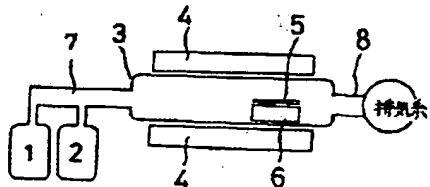
【図3】本発明の炭素繊維の製造装置の一実施例を示す概略図である。

#### 【符号の説明】

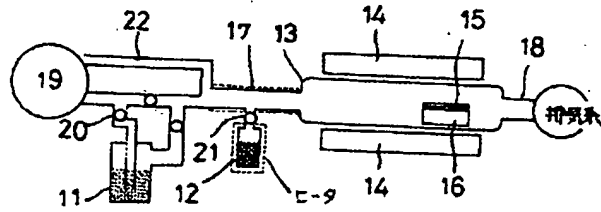
- 1 黒鉛原料容器
- 2 挿入種原料容器
- 3 反応管
- 4、14、34 加熱炉
- 5 基板
- 6、16、36 基板保持台
- 7、17、37 原料移送管
- 8、18、38 排気管
- 11 黒鉛原料バブル容器
- 12 セレン原料容器
- 13、33 石英反応管
- 15、35 堆積生成用基板
- 19、39 アルゴンガス制御系
- 20、40 第1バルブ
- 21、41バルブ
- 22、42 希釈ライン
- 31 第1バブル容器

## 3.2 第2バブル容器

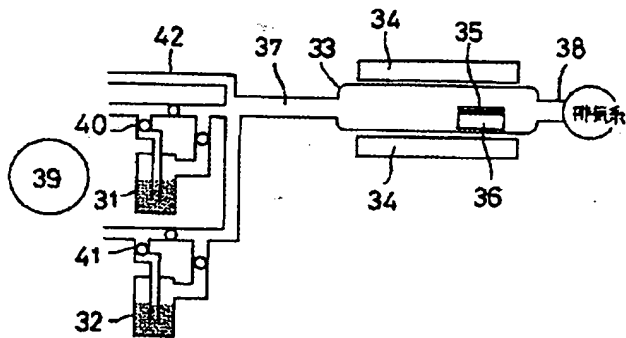
【図1】



【図2】



【図3】



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**